

136

7/5/3 (Item 3 from file: 350)
DIALOG(R)File 350:Derwent World Pat.
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001606400 WPI Acc No: 76-40806X/22

XRAM Acc No: C76-X40806

Alkali resistant glass - for prodn. of fibres suitable for weaving
Patent Assignee: (DENK) ELECTRO CHEM IND KK

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 51043429	A	760414	7622 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 74117370 (741012)

Abstract (Basic): The glass is composed of 40 to 60 wt. % SiO₂, 5 to 45 wt. % CaO, 11 to 30 wt. % MgO and 5 to 19 wt. % ZrO₂. Alkali resistance short fibres are produced from the glass by blowing or the disc method in mass production at a lower cost than long fibres produced by spinning. The fibres are used as a substitute for asbestos in the mfr. of slate. The cpd. contains a large amt. of diopside and can be fused at 1500 to 1600 degrees C using a melting furnace for ordinary grades of rock wool or slug wool without the use of any fusing agent.

File Segment: CPI

Derwent Class: F01; L01;

Int Pat Class: C03B-037/00; C03C-013/00



(2,000 円)

特許権 (乙)

昭和 49 年 10 月 12 日

特許庁長官 清 球 英 雄 殿

1. 発明の名称
セイゼンヨウカリ セイ ソセイブン
製織用耐アルカリ性ガラス組成物2. 発明者
居所
新潟県西頸城郡青海町大字青海 2209番地
デンキカガクコウギヨウカフンキカイシャ
電気化学工業株式会社
青海工場内
氏名
イワキ 一郎 (ほか 1 名)

3. 特許出願人

住所 郵便番号 100
東京都千代田区有楽町 1 丁目 10 番地

名称 (329) 電気化学工業株式会社

代表者 花岡 潤

与考圖

4. 添付書類の目録

(1) 明細書 / 通
(2) 要書副本 / 通

明細書

1. 発明の名称
製織用耐アルカリ性ガラス組成物

2. 特許請求の範囲

SiO₂ 40 ~ 60 重量 %, CaO 5 ~ 45 重量 %,
MgO 11 ~ 30 重量 %, ZrO₂ 5 ~ 19 重量 % からなる
製織用耐アルカリ性ガラス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は従来のガラス繊維に比べ耐アルカリ性の優れたガラス繊維組成物及びガラス繊維、さらに詳しくは SiO₂, CaO, MgO 及び ZrO₂ を主成分とする酸化物容易なガラス組成物で、ガラス繊維強化セメント (FRC) 用のガラス繊維又は石綿珪酸セメント用の石綿に代わるガラス繊維に関する。

近年迄アルカリ分の高い普通ボルトランドセメント、珪酸カルシウム及他のマトリックスの半以上の補強にガラス繊維を用いることは推奨は來なかつた。その理由は過酸化アルカリガラス中では通常のビガラスやガラスの繊維表面が侵

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-43429

⑬公開日 昭51(1976) 4.14

⑫特願昭 49-117370

⑭出願日 昭49(1974) 10.12

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

7445 47

7445 47

⑫日本分類

42 E1

42 E93

⑬Int.CI²

C03C 13/00

C03B 37/00

され補強用繊維としての機能を失なうためである。最近ではこのような状態から脱却するため二、三の解決策が試みられてきた。第一の方法は従来の繊維表面に耐アルカリ性の高いエポキシ樹脂を被覆することであるが、被覆に要する処理コストが高く実質があわない。そこで第二の方法としてマトリックスの種類をアルカリの少ないアルミニマント、石膏に変えて従来の繊維を用いることが行なわれている。

しかし、最も汎用なマトリックスである普通ボルトランドセメント又は珪酸カルシウムのアルカリに対して酸性形態で耐えるガラス組成物出現の要求が最も強く出されている。

耐アルカリ性ガラス組成物は既にいくつか是認されている。その一つは特開昭 48-54115 本願人 英国ベルタシック社 に記載されている。これはモル百分率で SiO₂ 67 ~ 82%, ZrO₂ 7 ~ 10%, R₂O 9 ~ 22.5%, Al₂O₃ (Al₂O₃として計算して) 0 ~ 5%, F₂ 3 ~ 7% からなる。又之はEガラスの酸化装置を使用するが溶解温度は 1650 °C 以

に必要で、Eガラスの1450～1510℃に比べ相当高融点を必要とすると謂われている。

又、西村では特開昭49-92328 出願人河井京助にカーブ繊維強化プラスチック(FRP)及びガラス繊維強化セメント(FRC)共用の長繊維組成物が記載されている。これは重量百分率で SiO_2 62～64%, Al_2O_3 0.8～1.2%, ZrO_2 9～11%, CaO 11～12%, MgO 0.4～0.6%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 11～13%, LiF 1～3%を有するが、溶融温度は前記のベルギー社組成物よりも高いと見られる。

さらに特開昭49-86637 出願人日本アスベス社は短繊維用の耐アルカリ性組成物として重量百分率で SiO_2 35～50%, Al_2O_3 25～45%, ZrO_2 7～19%, MgO 3～20%を記載している。この組成物は3相式アーケーク炉で溶融され、特に珪酸カルシウムの補強用に向けるとされている。之は $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ を基本成分とし、之に ZrO_2 を添加した組成物で鉱物組成は融点の高いムライトを多く含むため、その液相線温度は1550～

1600℃に達するものと見られ、ロツクワール、スラグワール用溶融炉で溶解することはむずかしく、セラミックファイバー原料の溶融技術を必要とする。従つてこれらの組成物を経済的に結晶化するには実施例に示された通りアルカリ酸化物無水硫酸等の融剤を加えねばならない。

上述の例に示す通り、最近では長繊維用、短繊維用の耐アルカリ性ガラス組成物が開発されてきたが、いずれも ZrO_2 を含むものである。しかし、ある割合の ZrO_2 がガラス組成物に耐アルカリ性を与えることは経済的に判つてゐるだけで、その構成明は判然としないのが実情である。

本発明は短繊維用の耐アルカリ性組成物として次製法又は円盤法によつて大量生産できるため生産コストは長繊維筋糸法に比べ格段に安く、価格が高騰した石綿に代る安価で且つ高強度耐アルカリ性繊維として特に石綿スレート業界の要求に適う補強用ガラス繊維を提供することができる。

又、本発明は先に特許出願した発明(特開49-85337号)を更に発展させたものである。即ち

特開49-85337号では本質的に $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ の基本成分から成る低融点で耐アルカリ性の高いガラス繊維組成物を提唱したが、本発明は上記の三成分にある割合の ZrO_2 を添加して耐アルカリ性能を一層高めた繊維に付き提唱するものである。しかも本発明の組成物によれば鉱物組成として融点の低いダイオブサイドを多く含むため溶融温度は1500～1600℃の範囲であれば良く、何ら融剤を必要としないばかりか、通常のロツクワール又はスラグワール用の溶融炉をそのまま利用できる利点を有する。

さらに本発明はその組成物中にアルカリ酸化物や弗化物を含まないことが従来の耐アルカリ性組成物と根本的に相違する。即ち、一般にジルコニアを含むガラス組成物は溶融温度が増加し、且つ溶融温度における粘度を増加させる傾向がある。

このため前記のベルギー社、河井京助、日本アスベス社の出願特許ではアルカリ酸化物又は弗化物を混入して溶融温度を下げたり、粘性を減じたりしている。しかし、本発明ではもともと基

本三成分である $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ の組成範囲として低融点、低粘度の広範囲をダイオブサイド領域を採用しているので ZrO_2 添加量が20重量%以上とならない限り全く融剤を必要としない特徴を有する。

本発明の耐アルカリ性ガラス繊維組成物及びこれから製造されるガラス繊維は次の比率の範囲内にある。

SiO_2	40～60 重量%
CaO	5～45 "
MgO	11～30 "
ZrO_2	5～19 "

上記範囲内にある繊維組成物は望ましい結果をもたらすが、最良の繊維特性は次の通りより長い範囲組成範囲内で得られる。

SiO_2	45～55 重量%
CaO	15～35 "
MgO	11～20 "
ZrO_2	5～19 "

本発明のガラス組成物において SiO_2 は兩形成

氧化物で主要なガラス形成成分となる。又、CaOとMgOは網目矽酸化物で主として液相線を制御すると共に粘性調節剤となる。さらにZrO₂はガラスの耐アルカリ性を賦与すると考えられる成分である。Al₂O₃、Fe₂O₃及びCr₂O₃は原材料の不純物として之らがガラス組成物に入り得るがAl₂O₃は約2重量%、Fe₂O₃は約2重量%、Cr₂O₃約0.5重量%より多く保つことが好ましい。

本発明の組成物を以下の実施例1～3に示す。

実施例1

成分	SiO ₂	CaO	MgO	ZrO ₂
重量%	53	24	18	5

上記の様な成分組成となる珪珪石、生石灰、マネンアクリンカー、ジルコンサンドを混合配合し、抵抗式電気炉で熔融し、湯出しノズルを介して湯出しを行ない、その流下體を回転円盤に受けて微小粒として分散後、さらにその円盤をとりぬきようにセットしたリングから5kg/cm²Gの蒸気を噴射させて纖維化した。得られた纖維は平均5μの纖維径と35mmの纖維長であつた。

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	Eガラス纖維	Cガラス纖維
纖維直徑(μ)	6	8	9	9	7
アルカリ溶出率(重量%)	4.6	3.7	2.8	20	35

ここでアルカリ溶出率はガラス纖維の耐アルカリ性を示す尺度で、第1表のアルカリ溶出率を測定する方法は以下の通りである。即ち、纖維1gを恒量になる迄乾燥後精秤し、100℃の2.5N-NaOH液100cc中に浸漬して1時間処理し、次いでNo.5C戸紙上で充分戸過、水洗を繰返した後乾燥秤量する。試料採取量をW₁g、乾燥後の重量をW₂gとするとアルカリ溶出率は次式で表わされる。

$$\text{アルカリ溶出率}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

実施例1、2、3の纖維とEガラス纖維並びにCガラス纖維を比較してみると本発明の組成物から成るガラス纖維はZrO₂成分の増加に伴なつてアルカリ溶出率が減少する傾向を示し、従来のEガラス纖維とCガラス纖維とは比較にならない程耐

実施例2

成分	SiO ₂	CaO	MgO	ZrO ₂
重量%	50	23	17	10

上記成分組成となる珪珪石、生石灰、ジルコンサンドを混合配合し、実施例1と同様な手順で纖維化した。纖維の直徑は平均8μ、長さは平均30mmであつた。

実施例3

成分	SiO ₂	CaO	MgO	ZrO ₂
重量%	48	21	16	15

上記成分組成となるよう配合原料として生石、花紋岩、生石灰、ジルコンサンドを用い、実施例1と同様な方式で熔融しその流下體を5.5kg/cm²Gのエアーで吹きとばして纖維化した。得られた纖維は平均直徑9μ、平均長25mmであつた。

第1表に実施例で得た纖維とEガラス纖維並びにCガラス纖維のアルカリ溶出率を示す。

アルカリ性に優れていることが判る。

本発明の組成物から成るガラス纖維を普通ボルトランドセメント又は珪酸カルシウム原料に混合し、複合成形体を試作した。これらの纖維はアルカリの作用に耐え、複合体の機械的特性は向上した。

以上の結果より本発明の組成物から成る纖維は石綿スレート板又は石綿瓦カルボン材の代替用として特に優れた効力を有する。

特許出願人 電気化学工業株式会社

生 命 变 更 届

5. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

居所 ニイガタケンニシクビキ グノオツミ マオオアガセウミ
新潟県西頃城郡青梅町大字青梅 2209番地
デノキカガクコウギヨクカブンキカインヤ オクミニコウジョウケイ
電気化字工美株式会社 青梅工場内

氏名 クリ 葉 原 真 司

昭和50年1月23日

特許庁長官 斎藤英雄

1. 事件の表示 昭和49年特許出願第117370号

2. 発明の名称 製織用耐アルカリ性ガラス
組成物3. 変更に係る表示
フリガナ
変更前の表示 チヨダ クユラクチヨウ
東京都千代田区有楽町1丁目10番地
郵便番号 100
フリガナ
変更後の表示 チヨダ クユラクチヨウ
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号4. 変更原因および
その発生年月日 昭和50年1月1日 生居表示実施

5. 変更した者

事件との關係 特許出願人

住 所 チヨダ クユラクチヨウ
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
名 名 (329) 電気化字工美株式会社

代表者 50